

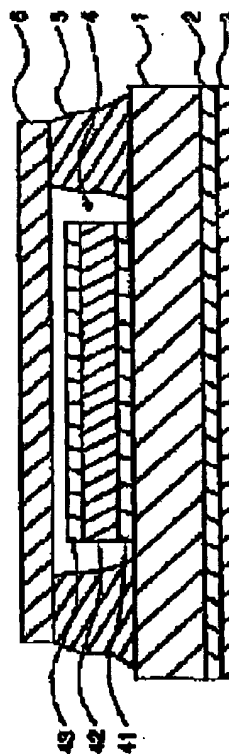
## ORGANIC EL DISPLAY DEVICE

Patent number: JP2000173778  
 Publication date: 2000-06-23  
 Inventor: ARAI MICHIO; YAMAMOTO HIROSHI  
 Applicant: TDK CORP  
 Classification:  
 - international: H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22;  
 H01L51/52; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14;  
 H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22; H05B33/14  
 - european:  
 Application number: JP19980356900 19981201  
 Priority number(s): JP19980356900 19981201

Report a data error here

## Abstract of JP2000173778

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic EL display device that will not be broken electrostatically by preventing static electricity stored on its display screen, can keep high visibility and display quality on the display screen for a long time by preventing a blur due to the adhesion of coagulated moisture and by preventing the adhesion of polluting substances, and can secure high visibility by restraining the reflection of external light. **SOLUTION:** This organic EL display device has a substrate 1, and an organic EL structural body 4 formed on the substrate 1, and has on a display screen opposite to the organic EL structural body film forming surface of the board 1, a thin film layered product having a layer containing titanium oxide as its outermost layer 3, and a conductive layer having a resistivity lower than that of the outermost layer as its lower layer 2. In the organic EL display device, when titanium oxide contained in the layer containing the titanium oxide is represented by  $TiO_x$ ,  $x=1.5$  to  $2.2$  are set, or a refractive index adjusting layer for adjusting its refractive index is provided for the lower layer.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173778

(P 2 0 0 0 - 1 7 3 7 7 8 A)

(43) 公開日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H05B 33/22

33/14

識別記号

F 1

H05B 33/22

33/14

テ-マコ-ト (参考)

Z 3K007

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全12頁)

(21) 出願番号

特願平10-356900

(22) 出願日

平成10年12月1日(1998.12.1)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者

荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者

山本 洋

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人

100082865

弁理士 石井 陽一

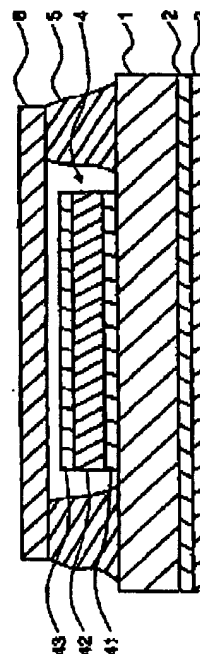
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置

(57) 【要約】

【課題】 表示面に蓄積する静電気を防止し、静電破壊の恐れのない有機EL表示装置を実現し、表示面の凝集水分の付着による曇りを防止し、汚染物質の付着を防止することで、高い視認性と表示品質を長期間維持できる有機EL表示装置を実現し、外部光の反射を抑制して高い視認性を確保することのできる有機EL表示装置を実現する。

【解決手段】 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体とを有し、前記基板の有機EL構造体成膜面と反対側の表示面には、薄膜積層体であって、最外層に酸化チタンを含有する層を有し、その下層にはこれよりも抵抗率の低い導電層を有し、前記酸化チタンを含有する層に含有される酸化チタンを $TiO_x$ と表したとき、 $x=1.5\sim2.2$ である有機EL表示装置とするか、あるいはこの下層には屈折率を調整するための屈折率調整層を有する有機EL表示装置とした。



(2)

特開2000-173778

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体とを有し、

前記基板の有機EL構造体成膜面と反対側の表示面には、薄膜積層体であって、最外層に酸化チタンを含有する層を有し、その下層にはこれよりも抵抗率の低い導電層を有し、

前記酸化チタンを含有する層に含有される酸化チタンを $TiO_x$ と表したとき、

$x=1.5\sim 2.2$ である有機EL表示装置。

【請求項2】 前記導電層の25℃での抵抗率は、 $10^{-1}\mu\Omega\cdot cm$ 以下である請求項1の有機EL表示装置。

【請求項3】 前記導電層は、有機EL構造体の電極構成物質で形成されている請求項1または2の有機EL表示装置。

【請求項4】 前記導電層は、チタンまたは一酸化チタンにより形成され、

このチタンまたは一酸化チタンを $TiO_x$ と表したとき、

$y=0\sim 1.5$ である請求項1または2の有機EL表示装置。

【請求項5】 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体とを有し、

前記基板の有機EL構造体成膜面と反対側の表示面には、薄膜積層体であって、最外層に酸化チタンを含有する層を有し、その下層には屈折率を調整するための屈折率調整層を有し、

前記酸化チタンを含有する層に含有される酸化チタンを $TiO_x$ と表したとき、

$x=1.5\sim 2.2$ である有機EL表示装置。

【請求項6】 前記最外層および屈折率調整層は、外部から入射する発光波長帯域の光の垂直入射成分に対する垂直反射成分の比の極小値が、4.2%以下である請求項5の有機EL表示装置。

【請求項7】 前記屈折率調整層の発光波長帯域の屈折率が、

$n=2.5\sim 4.0$ である請求項5または6の有機EL表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機EL表示装置に関し、さらに詳細には、発光を取り出す光取り出し面の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、ホール注入電極上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール錯体(Alq3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本

構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数1000cd/m<sup>2</sup>ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】有機EL表示装置は、前述のように基板上に電子注入電極、有機層、ホール注入電極等を有する有機EL構造体が成膜されている基本構成を有し、通常、発光した光はホール注入電極を介して基板側から取り出される。

【0004】一般に基板は絶縁材料により形成されているため、表示面は電気的に浮遊した状態となり、静電気を生じたり、これを蓄積する恐れがある。表示面に電荷が蓄積されると、これが放電する際にディスプレイを構成する有機EL表示装置や、その駆動回路、制御回路等を破壊したり、損傷を与えたりする。有機EL表示装置が損傷を受けた場合、リーク電流等を生じ、誤発光や異常発光として認識される。特に、ディスプレイ本体と、これを駆動するための電気回路基板を組み付けたり、組み立てた後の搬送工程等において、静電破壊が生じやすい。

【0005】有機EL素子をディスプレイ等に応用した場合、表示面となる基板裏面側(有機EL構造体が積層されている面の反対側)が空気中の凝集水分により曇ったり、ぼやけたりして、表示面の視認性を著しく低下させることがある。このような凝集水分による曇りは、広い用途での応用が期待され、種々の条件下での使用が期待される有機EL素子のディスプレイでは重要な問題であり、防曇性能が多用途向けのディスプレイとしての応用範囲を左右する。

【0006】また、表示面に人の手が触れたり、大気中の細かい塵が堆積したりして表示面に汚染物質が付着することがある。このような汚染物質が付着することにより、さらに表示面は曇りやすくなるとともに、汚染物質自体により、視認性も妨げられる。

【0007】一般に有機EL素子は自発光素子であるが、発光光が外部に取り出される際に、外來光(例えば太陽光や室内照明)が基板で反射した光と一緒に、コントラスト比を低下させたりして、ディスプレイの視認性を悪化させることが知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、表示面に蓄積する静電気を防止し、静電破壊の恐れのない有機EL表示装置を実現することである。また、表示面の凝集水分の付着による曇りを防止し、汚染物質の付着を防止することで、高い視認性と表示品質を長期間維持できる有機EL表示装置を実現することである。また、外部光の反射を抑制して高い視認性を確保することのできる有機EL表示装置を実現することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち上記目的は、以下の本発明により達成される。

(3)

特開2000-173778

3

4

(1) 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体とを有し、前記基板の有機EL構造体成膜面と反対側の表示面には、薄膜積層体であって、最外層に酸化チタンを含有する層を有し、その下層にはこれよりも抵抗率の低い導電層を有し、前記酸化チタンを含有する層に含有される酸化チタンを $TiO_x$ と表したとき、 $x=1.5\sim2.2$ である有機EL表示装置。

(2) 前記導電層の25℃での抵抗率は、 $10^{-4}\mu\Omega\cdot cm$ 以下である上記(1)の有機EL表示装置。

(3) 前記導電層は、有機EL構造体の電極構成物質で形成されている上記(1)または(2)の有機EL表示装置。

(4) 前記導電層は、チタンまたは一酸化チタンにより形成され、このチタンまたは一酸化チタンを $TiO_y$ と表したとき、 $y=0\sim1.5$ である上記(1)または(2)の有機EL表示装置。

(5) 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体とを有し、前記基板の有機EL構造体成膜面と反対側の表示面には、薄膜積層体であって、最外層に酸化チタンを含有する層を有し、その下層には屈折率を調整するための屈折率調整層を有し、前記酸化チタンを含有する層に含有される酸化チタンを $TiO_x$ と表したとき、 $x=1.5\sim2.2$ である有機EL表示装置。

(6) 前記最外層および屈折率調整層は、外部から入射する発光波長帯域の光の垂直入射成分に対する垂直反射成分の比の極小値が、4.2%以下である上記(5)の有機EL表示装置。

(7) 前記屈折率調整層の発光波長帯域の屈折率が、 $n=2.5\sim4.0$ である上記(5)または(6)の有機EL表示装置。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL表示装置は、基板と、この基板上に形成された有機EL構造体とを有し、前記基板の有機EL構造体成膜面と反対側の面には、薄膜積層体であって、最外層に酸化チタンを含有する層を有し、その下層にはこれよりも抵抗率の低い導電層を有し、前記酸化チタンを含有する層に含有される酸化チタンを $TiO_x$ と表したとき、 $x=1.5\sim2.2$ である。

【0011】このように、有機EL表示装置の表示面、つまり有機EL構造体成膜面と反対側の面のコーティングを2層とし、最外層に酸化チタンを含有する層を有し、その下層にはこれよりも導電率の良好な導電層を有することで、表面の電荷を速やかに排除し、静電気の発生を防止するとともに、最外層の酸化チタンを含有する層により凝集水分の付着による曇りと、汚染物質の付着を防止することができる。

【0012】最外層の酸化チタンを含有する層は、酸化チタンを $TiO_x$ と表したとき、 $x=1.5\sim2.2$ の組成範囲であり、好ましくは、 $x=1.7\sim2.0$ の組

成範囲である。

【0013】 $x$ が大きすぎても、 $x$ が小さすぎても、光触媒としての機能や、超親水性が劣ってくる。最外層の酸化チタンは、光触媒として機能し、超親水性を示して防曇作用を有するとともに、表面に付着した汚染物質を分解する。

【0014】 $TiO_x$ の $x$ の値は、例えば、蛍光X線分析により、 $Ti$ と $O$ とのカウント比から求めることができる。

【0015】最外層の厚さは、光触媒としての機能を果たし、表面の濡れ性を改善しうる一定以上の厚さとすれば良く、10nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、後述の反射率を膜厚により調整する場合には、最適な反射率を与える厚さとすればよい。

【0016】この最外層の下層（基板側）には、最外層より抵抗率の低い導電層を下地層として有する。下層は導電層を有することで、表示面表面に静電気が蓄積するのを防止でき、有機EL表示装置や、その駆動回路、制御回路等を静電破壊から保護することができる。

【0017】前記導電層の電気抵抗率は、最外層より低いものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは25℃で $10^{-4}\mu\Omega\cdot cm$ 以下、より好ましくは $10^{-4}\mu\Omega\cdot cm$ 以下、特に好ましくは $10^{-4}\mu\Omega\cdot cm$ 以下である。また、その下限としては、特に限定されるものではないが、通常、 $1.5\mu\Omega\cdot cm$ 程度である。

【0018】前記導電層を構成する材料としては、上記のような電気抵抗率となるものであれば特に限定されるものではないが、有機EL構造体の電極構成物質で形成されていることが好ましい。有機EL構造体の電極構成物質、特に透明電極により構成することが好ましい。有機EL構造体の電極構成物質により、導電層を形成することにより、有機EL構造体の電極形成工程と、導電層形成工程を連続、または同時に行うことができ、製造上有利である。また、導電層は発光した光を取り出す側であるため、光透過性を有する透明電極の構成材料であることが好ましい。具体的には、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドープ酸化インジウム）、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられる。

【0019】導電層は、チタンまたは一酸化チタンにより形成されていてもよい。この場合、チタンまたは一酸化チタンを $TiO_y$ と表したとき、

好ましくは $y=0\sim1.5$

より好ましくは $y=0.1\sim1.2$

特に好ましくは $y=0.4\sim1.1$ である。

【0020】導電層をチタンまたは一酸化チタンにより形成することで、1つのターゲットで導電層と最外層とを成膜することができ、連続的な工程での成膜が可能となる。 $TiO_x$ の25℃での電気抵抗率は、 $400\sim700\mu\Omega\cdot cm$ 程度である。一酸化チタンのO量が少なすぎると金属光沢を有するようになり、ディスプレイの視認

(4)

特開2000-173778

5

性を低下させる場合がある。一酸化チタンの〇量が多すぎると電気抵抗率が増大し、導電層として必要な機能を発揮できなくなってくる。

【0021】酸化チタン（二酸化チタン）薄膜と、一酸化チタン薄膜とを同一のターゲットで成膜する方法としては、酸化チタン（二酸化チタン）をターゲットとし、これを用いて成膜する際の〇、流量を調整すればよい。

【0022】導電層の厚さは、導電層としての機能を果たしうる一定以上の厚さとするれば良く、1～20nm、好ましくは5～10nmとするればよい。また、後述の反射率を膜厚により調整する場合には、最適な反射率を与える厚さとするればよい。

【0023】最外層、および導電層はCVD法等でも形成することができるが、スパッタ法で形成することが好ましい。スパッタ時のスパッタガスの圧力は、好ましくは0.1～5Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えて、〇、等の反応性ガスが使用可能である。

【0024】スパッタ法としてはDCスパッタ法や、RF電源を用いた高周波スパッタ法等を用いることができるが、なかでもDCスパッタ法が好ましい。投入電力としては、0.1～10W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10nm/min、特に1～5nm/minの範囲が好ましい。

【0025】前記下層には屈折率を調整するための屈折率調整層を有してもよい。下層にこのような屈折率調整層を有することにより、外部から入射する光の反射率を低下させることができる。すなわち、前記最外層および屈折率調整層は、外部から入射する発光波長帯域の光の垂直入射成分に対する垂直反射成分の比の極小値が、

4.2%以下となるように調整してもよい。ここで発光波長帯域の光とは、形成される有機EL構造体の構成により異なるが、通常、360～700nm程度の範囲である。

【0026】外部から入射する発光波長帯域の光の反射率を、好ましくは4.2%以下、より好ましくは3%以下とすることにより、有機EL構造体からの発光光と、反射光とのコントラスト比を増大させることができ、視認性が向上する。本発明における反射率は、外部から入射する発光波長帯域の光であって、その垂直入射成分により評価する。すなわち、垂直入射成分に対する垂直反射成分の光の比を求めて得ることができる。

【0027】反射率を上記範囲とするには、例えば図1に示すようなモデルで考えると以下のような一般式に従えばよいことがわかる。すなわち、図1において、 $n_0$ ：空気の屈折率、 $n_1$ ：最外層の屈折率、 $n_2$ ：下層（屈折率調整層）の屈折率、 $n_s$ ：基板（ガラス）の屈折率、 $\lambda_0$ ：入射光の波長とすると、最外層の膜厚 $=\lambda_0/4n_1$ 、最外層の膜厚 $=\lambda_0/4n_1$ のとき、

6

$$\text{式1} \quad (n_2/n_1)^2 = n_s/n_0$$

となつて、無反射条件を満足することがわかる。なお、通常、 $n_0=1$ 、 $n_s=1.5$ である。

【0028】具体的には、最外層の酸化チタン含有層の発光波長帯域での屈折率を $n=2.4\sim 2.6$ とした場合、屈折率調整層の発光波長帯域での屈折率を、好ましくは $n=2.5\sim 4.0$ 、より好ましくは $n=2.8\sim 3.8$ 、特に好ましくは $n=3.1\sim 3.3$ とするとよい。この場合、最外層の膜厚としては、40～50nm、特に44～48nmであることが好ましく、このときの屈折率調整層の膜厚としては、30～40nm、特に34～37nmであることが好ましい。これらの膜厚は、最外層と屈折率調整層とのそれぞれの屈折率や膜厚により、最適なものに調整すればよい。

【0029】屈折率を調整する場合、屈折率調整層を屈折率の異なる2層以上の層に分けて積層してもよい。2層以上分けて積層する場合の好ましい屈折率の組み合わせとしては、例えば、第1層が $n=2.2\sim 2.8$ 、第2層が $n=3.0\sim 3.6$ 程度とすればよい。

【0030】上記のような屈折率を与える屈折率調整層の構成材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、Si ( $n=3.4$ )、Ge ( $n=4.4$ ) や、これらの酸化物等を挙げることができる。屈折率は酸化物中の〇量を増減させることで調節することができる。

【0031】最外層、および下層の光透過率は、可視光領域、特に波長400～700nmにおける光透過率、好ましくは有機EL表示装置の発光光の光透過率が40～100%、より好ましくは50～99%、さらには60～99%であることが好ましい。光透過率が低すぎると、発光を取り出すことが困難になってくる。

【0032】薄膜積層体が成膜される基板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。基板としては、ガラス板以外にも、プラスチック板等の樹脂材料を用いることもできる。

【0033】本発明の有機EL表示装置は、例えば図2に示すように、基板11に有機EL構造体4が形成されるとともに、この有機EL構造体4上に所定の間隔をあけて封止板6が配置され、封止用樹脂（接着剤）5により封止・固定されている。この有機EL構造体は、一対の電極41、43間に少なくとも発光機能に関与する有機物質を含有した有機層42を有する。一対の電極41、43は、通常、基板1側がホール注入電極（透明電極）となり、その対向する側が電子注入電極（金属電極）となり、その対向する側が電子注入電極（金属電極）となる。

(5)

特開2000-173778

7

8

極)となる。有機層は、例えば、ホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の機能性薄膜が積層されたものであり、ホール注入輸送層、電子注入輸送層などは無機物質にて形成することもできる。

【0034】そして、基板1の有機EL構造体4が形成されている面と反対側となる表示面側には、上記の下層2および最外層3が形成されている。

【0035】有機EL構造体は、次のようなものである。

【0036】発光層は、ホール(正孔)および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0037】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0038】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5〜500nm程度、特に10〜300nmとすることが好ましい。

【0039】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10〜10倍程度とすればよい。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときの同じである。

【0040】有機EL構造体の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0041】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01〜20wt%、さらには0.1〜15wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0042】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に記載されているものを挙げることができる。

【0043】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0044】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0045】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0046】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01〜20wt%、さらには0.1〜15wt%とすることが好ましい。

【0047】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントを

(6)

特開2000-173778

9

10

このような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0048】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0049】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0050】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0051】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0052】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0053】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0054】ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172

号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジシン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0055】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて積層する場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、ホール注入電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0056】電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0057】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。

【0058】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm

(7)

特開2000-173778

11

以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.2\mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0059】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}\text{Pa}$ 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0060】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0061】また、有機EL構造体は上記有機層の他に、基板および基板上に有機層を挟み込むように形成された、ホール注入電極、電子注入電極等の機能性薄膜を有する。

【0062】電子注入電極としては、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAg-Mg (Ag:  $0.1\sim 50\text{at}\%$ )、Al-Li (Li:  $0.01\sim 14\text{at}\%$ )、In-Mg (Mg:  $50\sim 80\text{at}\%$ )、Al-Ca (Ca:  $0.01\sim 20\text{at}\%$ )等が挙げられる。なお、電子注入電極は蒸着法やスパッタ法でも形成することが可能である。

【0063】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするれば良く、 $0.5\text{nm}$ 以上、好ましくは $1\text{nm}$ 以上、より好ましくは $3\text{nm}$ 以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は $3\sim 500\text{nm}$ 程度とするればよい。電子注入電極の上には、さらに補助電極ないし保護電極を設けてもよい。

【0064】蒸着時の圧力は好ましくは $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-6}\text{Torr}$ で、蒸発源の加熱温度は、金属材料であれば $100\sim 1400^\circ\text{C}$ 、有機材料であれば $100\sim 500^\circ\text{C}$ 程度が好ましい。

【0065】ホール注入電極は、発光した光を取り出すため、透明ないし半透明な電極が好ましい。透明電極としては、ITO (錫ドーパ酸化インジウム)、IZO (亜鉛ドーパ酸化インジウム)、ZnO、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 等が挙げられるが、好ましくはITO (錫ドーパ酸化インジウム)、IZO (亜鉛ドーパ酸化インジウム)が好ましい。ITOは、通常 $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ とを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。ホール注入電極は、透明性が必要でな

12

いときは、不透明の公知の金属材料であってもよい。

【0066】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、好ましくは $50\sim 500\text{nm}$ 、さらには $50\sim 300\text{nm}$ の範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、製造時の膜強度やホール輸送能力、抵抗値の点で問題がある。

【0067】このホール注入電極層は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法、特にパルスDCスパッタ法により形成することが好ましい。

【0068】有機EL構造体各層を成膜した後に、 $\text{SiO}_2$ 等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは $50\sim 1200\text{nm}$ 程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0069】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0070】有機EL構造体は、通常直流駆動やパルス駆動等される。印加電圧は、通常、 $2\sim 30\text{V}$ 程度である。

【0071】

【実施例】<実験例1>ガラス基板上にDCスパッタ法でTiO層を、膜厚： $100\text{nm}$ に成膜し、さらにその上にTiO<sub>2</sub>層を、膜厚： $100\text{nm}$ に成膜した。成膜条件としては、ターゲットにTiを用い、膜速度： $10\text{nm/sec}$ で酸素流量を調整してTiO層およびTiO<sub>2</sub>層を成膜した。また、このときTiO<sub>2</sub>層のxの値を $0.4\sim 2$ と変化させ、それぞれO量の異なるサンプルを作製した。得られた各サンプルについて、成膜直後とUV光1時間照射した後の水との接触角を測定し、濡れ性について評価した。結果を図3に示す。

【0072】図3から明らかなように、UV照射後に $x=0.4\sim 2$ の範囲で良好な濡れ性が得られることがわかる。

【0073】<実験例2>ガラス基板上にRFスパッタ法でTiO<sub>2</sub>層を、膜厚： $100\text{nm}$ に成膜した。成膜条件としては、ターゲットにはTiを用い、成膜速度： $10\text{nm/sec}$ で酸素流量を調整してTiO層およびTiO<sub>2</sub>層を成膜した。また、このとき実験例1と同様にし、TiO<sub>2</sub>層のxの値を $0\sim 2$ と変化させ、それぞれO量の異なるサンプルを作製した。得られた各サンプルについて抵抗率を測定し、その結果を図4に示す。

【0074】図4から明らかなように、 $x=1.5$ 以上になると抵抗率が著しく増大していることがわかる。

【0075】<実験例3>実験例2と同様にし、酸素流量を変化させ、O量の異なるサンプルを作製した。得られた各サンプルの屈折率を図5に示す。なお得られた



(8)

特開2000-173778

13

各サンプルは、流量比：0.15のサンプルで $x=1.039$ 、流量比：0.2のサンプルで $x=1.799$ 、流量比：0.25のサンプルで $x=1.805$ 、流量比：0.3のサンプルで $x=1.860$ 、流量比：1のサンプルで $x=1.818$ であった。

【0076】図5から明らかなように、流量比：0.2、 $x=1.799$ のサンプルで1.2程度の屈折率、それ以上のサンプルで、 $n=2.4\sim 2.6$ 程度の屈折率となっていることがわかる。

【0077】＜実験例4＞実験例1と同様にして、下層（屈折率調整層）および最外層を成膜した。ただし、屈折率調整層の構成材料として、 $n=3.2$ の $\text{SiO}_2$ を用い、最外層の構成材料として $n=2.6$ の $\text{TiO}_2$ 、 $x=1.8$ を用いた。そしてこれらの膜厚を、サンプル1：基準波長 $\lambda_0=4600$ オングストロームに対して、 $n=2.6$ の膜で359オングストローム、 $n=3.2$ の膜で442オングストローム、サンプル2：基準波長 $\lambda_0=5200$ オングストロームに対して、 $n=2.6$ の膜で481オングストローム、 $n=3.2$ の膜で391オングストローム、サンプル3：基準波長 $\lambda_0=6300$ オングストロームに対して、 $n=2.6$ の膜で606オングストローム、 $n=3.2$ の膜で492オングストロームの膜厚に成膜した。また、サンプル1の比較例として、 $n=2.6$ の単独膜で885オングストローム、サンプル2の比較例として、 $n=2.6$ の単独膜で962オングストローム、サンプル3の比較例として、 $n=2.6$ の単独膜で1212オングストロームの膜厚に成膜したサンプルも用意した。それぞれのサンプル、比較サンプルについて波長-反射率特性を測定した。反射率は、各波長の垂直入射成分に対する垂直反射成分の比を求めることにより得た。その結果を図6～8に示す。

【0078】図6～8から明らかなように、基準波長に対して、最外層および屈折率調整層の屈折率と膜厚を調整することにより、反射率2%以下の優れた反射特性が得られることがわかる。

【0079】＜実施例1＞365mm×460mmのガラス基板の裏面（表示面）上に、実験例4と同様な $\text{SiO}_2$ 、および $\text{TiO}_2$ 、 $x=1.8$ の2層コーティング薄膜層を形成した。このときの膜厚は、下層が391オングストローム、最外層が481オングストロームであった。

【0080】さらに、この基板の表面側にITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85nmで成膜し、64ドット×7ラインの画素（一面素当たり280 $\mu\text{m}$ ×280 $\mu\text{m}$ ）を構成するような表示装置のパターンを、基板上に配線してパターンニングを行った。

【0081】この基板をUV/O<sub>2</sub>、洗浄した後、蒸着室に搬入し、室内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。m-MTDAを蒸着速度0.2nm/secで40nmの厚さ

14

に蒸着してホール注入層とし、次いで減圧状態を保ったまま、TPDを蒸着速度0.2nm/secで35nmの厚さに蒸着してホール輸送層とした。さらに、減圧を保ったまま、Alq3を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して電子注入輸送・発光層とした。次いで、減圧を保ったまま基板を金属蒸着室へ搬送し、MgAgを共蒸着（2元蒸着）で蒸着速度比MgAg=1:10にて200nmの厚さに成膜して電子注入電極とした。さらに、減圧を保ったまま基板をスパッタ室へ搬送し、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、スパッタ圧力0.3PaにてAl保護電極を200nmの厚さに成膜した。この時のスパッタガスにはArを用い、投入電力は5kW、ターゲットの大きさは600mm×700mm、基板とターゲットの距離は100mmとした。

【0082】さらに、接着剤と所定の大きさのスペーサを用いて、ガラス材を封止板として接着し、密封して有機EL表示装置を得た。また、表示面にコーティング層を形成しない以外は同様にして作製した比較サンプルも用意した。

【0083】得られた有機EL表示装置10サンプル、および比較サンプル10サンプルを、大気雰囲気中で直流電圧を印可し、10mA/cm<sup>2</sup>の一定電流密度で連続駆動させた。発光色はいずれも緑色であり、発光極大波長 $\lambda_{\text{max}}=520\text{nm}$ であった。

【0084】さらに、各サンプルの有機EL表示装置を10mA/cm<sup>2</sup>の一定電流密度で所定のパターンに発光させ、白色蛍光灯による照明下で視認性に関する調査を100人の被験者に対して行ったところ、100人中、全員が比較サンプルより発明サンプルの方が見やすいと回答した。

【0085】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、表示面に蓄積する静電気を防止し、静電破壊の恐れのない有機EL表示装置を実現することができる。また、表示面の凝集水分の付着による曇りを防止し、汚染物質の付着を防止することで、高い視認性と表示品質を長期間維持できる有機EL表示装置を実現することができる。また、外部光の反射を抑制して高い視認性を確保することのできる有機EL表示装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL表示装置のコーティング層の反射率特性を説明するための模式図である。

【図2】本発明の有機EL表示装置の基本構成を示す概略断面図である。

【図3】酸化チタンのO<sub>2</sub>量と電気抵抗率の関係を示すグラフである。

【図4】成膜されたTiO<sub>2</sub>と水との接触の関係を示したグラフである。

【図5】酸化チタン成膜時のO<sub>2</sub>流量比と屈折率の関係を示すグラフである。

(9)

特開2000-173778

15

16

【図6】コーティング層を2層として、膜厚と屈折率を調整したときの波長-反射率特性を示した図である。

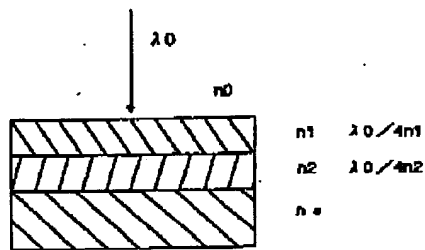
【図7】コーティング層を2層として、膜厚と屈折率を調整したときの波長-反射率特性を示した図である。

【図8】コーティング層を2層として、膜厚と屈折率を調整したときの波長-反射率特性を示した図である。

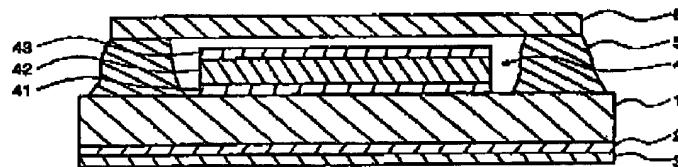
【符号の説明】

- |   |         |
|---|---------|
| 1 | 基板      |
| 2 | 下層      |
| 3 | 最外層     |
| 4 | 有機EL構造体 |
| 5 | 封止樹脂    |
| 6 | 封止板     |

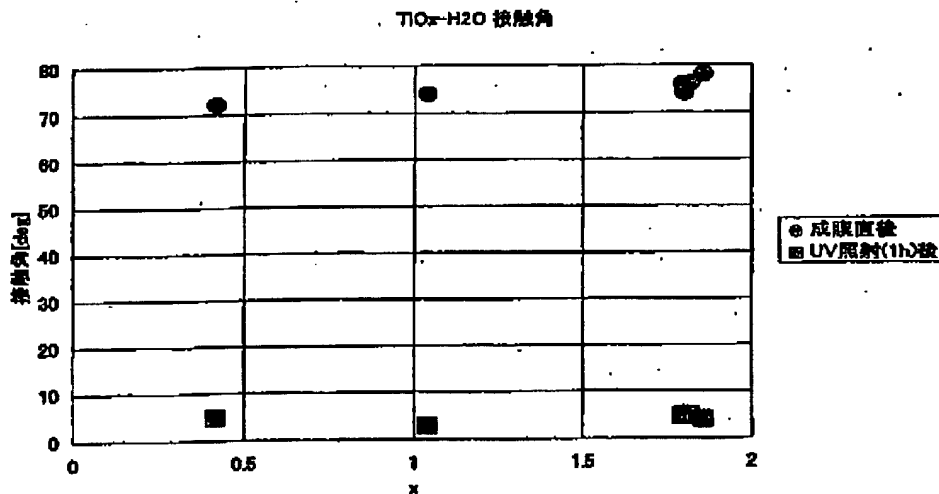
【図1】



【図2】



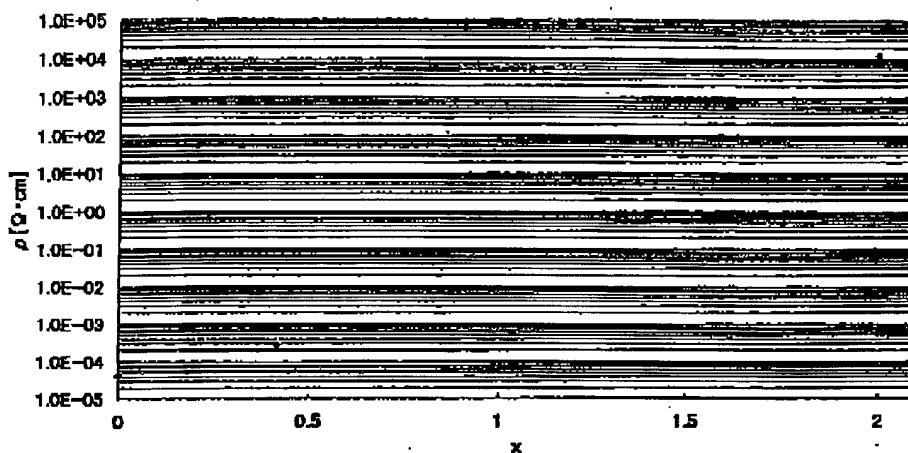
【図3】



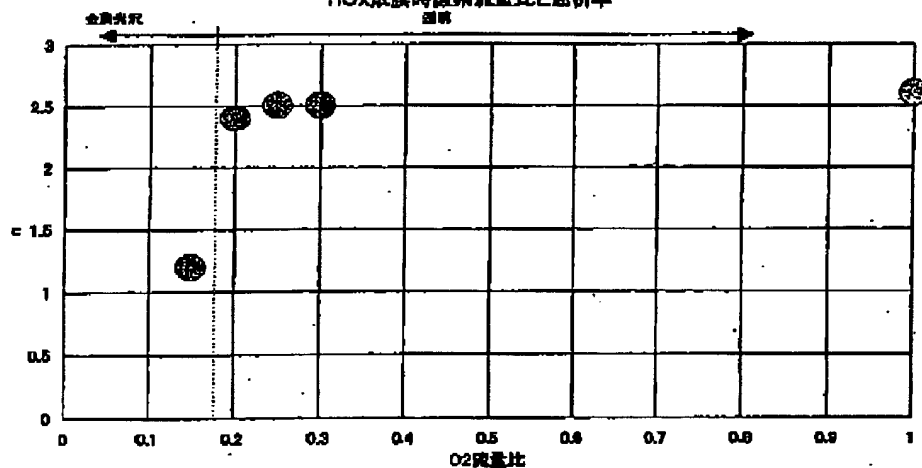
( 10 )

特開 2000-173778

〔図 4〕

TiO<sub>2</sub>抵抗率

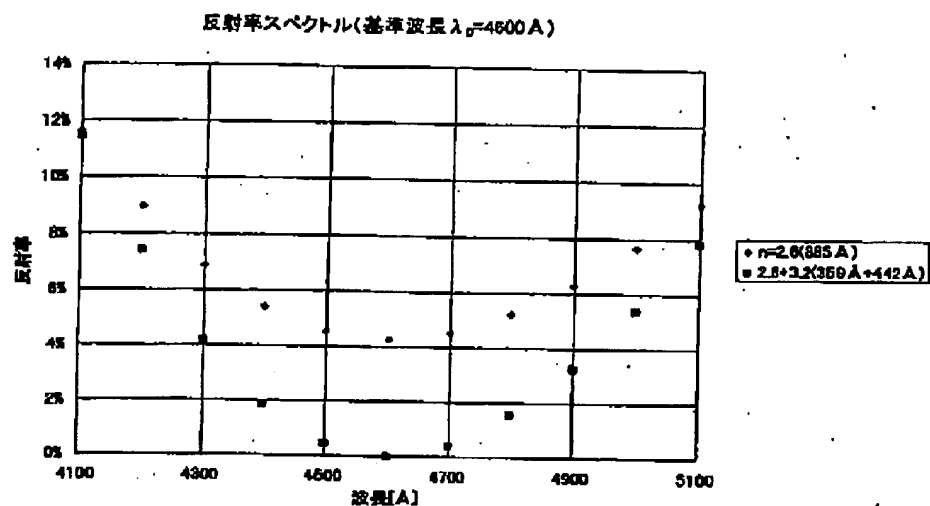
〔図 5〕

TiO<sub>2</sub>成膜時酸素流量比と屈折率

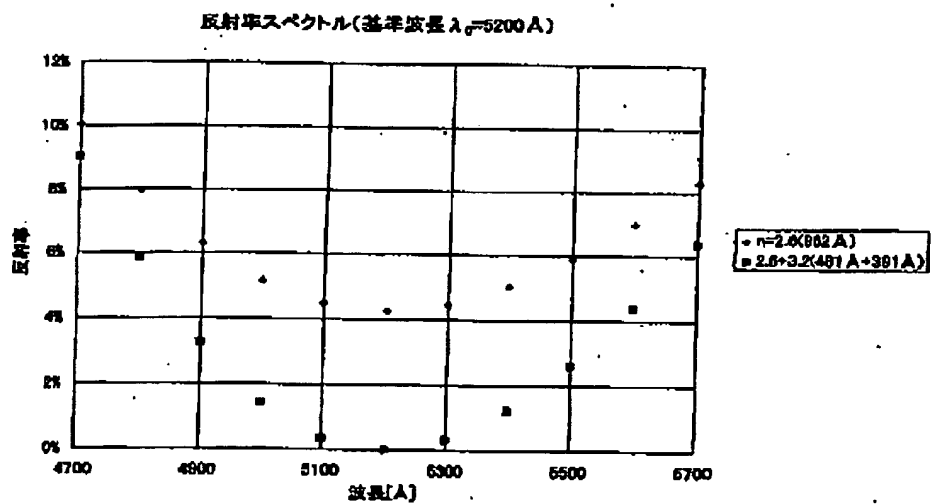
(11)

特開2000-173778

【図6】



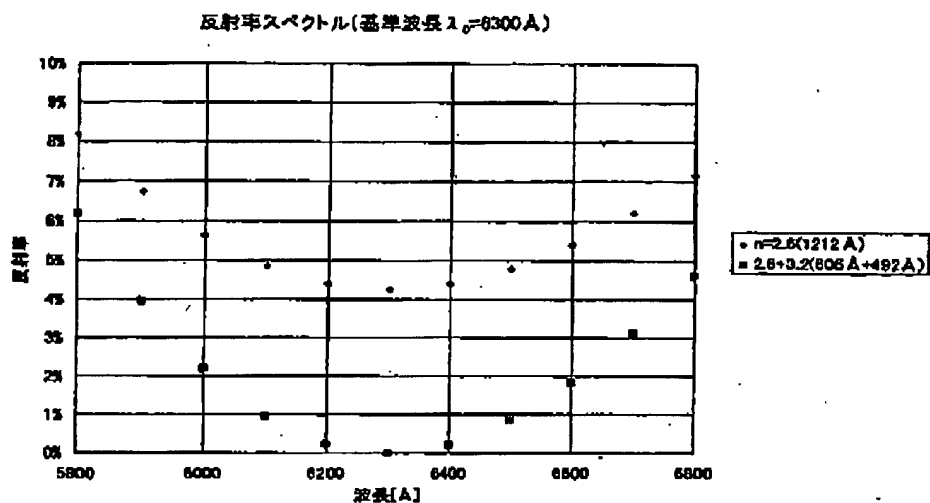
【図7】



( 12 )

特開 2000-173778

【図 8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB05 AB06 AB13 AB17  
BB00 BB06 CA01 CA02 CA05  
CB01 DA00 DB03 EB00 FA01  
FA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**